Принцип Паули, химическая связь и атомные орбитали.

Безверхний Владимир Дмитриевич.

Украина, e-mail: bezvold@ukr.net

Согласно принципу Паули два и более тождественных электрона не могут находится на одной орбитали. Но, необходимо уточнить какие орбитали имеются ввиду - атомные или молекулярные, и более подробно рассмотреть принцип Паули.

Если рассматривать атомные орбитали, то все верно. Но, если рассматривать молекулярные орбитали, то необходимы некоторые объяснения.

Во-первых, принцип Паули применим только к слабовзаимодействующим частицам, когда можно говорить о состояниях отдельных частиц. Вот соответствующая цитата [1]:

“...Конечно, в такой формулировке принцип Паули может применятся только к системам слабовзаимодействующих частиц, когда можно говорить (хотя бы приближенно) о состояниях отдельных частиц…”.

То есть, если частицы будут сильновзаимодействующими, то принцип Паули неприменим.

Во-вторых, принцип Паули распространяется на все фермионы, в том числе и на составные фермионы, а не только на электроны.

Изначально Вольфганг Паули сформулировал принцип запрета для электронов (1925), но позже обобщил на все фермионы (теорема Паули, 1940). Следовательно, если при определенных условиях, три электрона образуют составной фермион, то принцип Паули будет применятся именно к составному фермиону. Протон и нейтрон являются типичными примерами составных фермионов, к которым применяется принцип Паули (состоят из трех кварков).

В-третьих, принцип Паули может нарушатся, например, при гравитационном коллапсе звезд.

Именно из-за принципа Паули атомы занимают объём и не могут быть сильно сжаты, так как электроны одного спина (↑↑) пространственно разделяются отталкивающим обменным взаимодействием. Это и есть причина, по которой мы можем спокойно ходить по твердой поверхности - два твердых тела не могут находиться в одном и том же месте. Но, если силы сжатия будут намного больше, например, при гравитационном коллапсе звезды, то обменное отталкивание между электронами преодолевается.

Таким образом, если мы рассматриваем атом, то действительно, согласно принципу Паули, только два электрона могут находится на одной орбитали. Причем, электроны при этом являются слабовзаимодействующими частицами.

Но, если мы рассмотрим химическую связь (и соответственно молекулярную орбиталь), то электроны уже нельзя считать слабовзаимодействующими частицами, и строго говоря, принцип Паули в данном случае неприменим.

То, что электроны химической связи являются сильновзаимодействующими частицами, следует из самого факта существования химической связи. Поскольку наличие обменной энергии, которая составляет 80 % энергии химической связи, означает, что электроны связи делокализованы. То есть, можно допустить, что все электроны химической связи абсолютно эквивалентны. Далее, рассмотрим химическую связь, которая состоит из 4 или 6 электронов. Такая связь содержит также и электроны одного спина (↑↑), которые должны пространственно разделятся за счет отталкивающего короткодействующего обменного взаимодействия (кроме того, существует также и дальнодействующее кулоновское отталкивание между электронами). Но, поскольку электроны химической связи делокализованы, локализации и пространственного разделения электронов не может быть по определению. Значит, электроны связи являются сильновзаимодействующими частицами и поэтому, принцип Паули к химической связи неприменим. Это также значит, что трехэлектронная связь (например, в молекуле бензола [2]) будет представлять собой обычный фермион со спином 1/2.

Вот цитата Луи де Бройля [3]:

"Волновая механика позволяет… понять природу гомеополярных связей, введя понятие обменной энергии… если тщательно исследовать с помощью волновой механики поведение системы, содержащей тождественные частицы, оказывается, что в выражении для энергии системы… появляются члены нового типа, связанные с тем, что тождественные частицы могут меняться местами. Эти члены и описывают то, что мы назвали обменной энергией. Им соответствуют силы совершенно нового типа… которые огромны по величине...

Весьма поучительно следующее замечание: обменная энергия существует лишь тогда, когда... две одинаковые частицы... не локализованы... и только в том случае, когда распределения плотности вероятности для двух частиц одного сорта перекрываются. Это замечание проливает свет на зависимость между обменной энергией и невозможностью локализовать частицу в пространстве…".

Цитата очень красноречива - химическая связь существует только потому, что электроны связи делокализованы.

Очень важно также, что все электроны химической связи абсолютно эквивалентны.

1. Davydov A. S. Quantum mechanics. Second edition. Publishing house "Science". Moscow, 1973, p. 334.

2. Bezverkhniy V. D. Structure of the Benzene Molecule on the Basis of the Three-Electron Bond. SSRN Electronic Journal, 31 Dec 2018. https://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3065241

3. Louis de Broglie "Revolution in Physics". P. 125. Atomizdat; Moscow; 1965, 134 pages.